

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03260018 A**(43) Date of publication of application: **20 . 11 . 91**

(51) Int. Cl.

**C21D 8/12**  
**C22C 38/00**  
**H01F 1/053**

(21) Application number: **02059754**(22) Date of filing: **09 . 03 . 90**(71) Applicant: **FUJI ELELCTROCHEM CO LTD**

(72) Inventor:  
**KIYOMIYA TERUO**  
**YUKIMURA HARUHIRO**  
**MATSUI KAZUO**

**(54) MANUFACTURE OF ANISOTROPIC RARE EARTH  
 METAL PERMANENT MAGNET**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To manufacture an anisotropic rare earth metal permanent magnet having high coercive force and high energy product by plastic-deforming a liquid quick cooled alloy having a specific composition composed of rare earth metal elements, e.g. Fe, B, Ti and Mg after making the alloy high-density and anisotropic.

**CONSTITUTION:** Alloy composed of  $R_xFe_{100-x-y-z-v}B_yTi_zM_v$  (wherein, R: rare earth metal element including Y, M: Mg, Al, Ga, Sb, Te, Ge, In,  $6 \leq x \leq 16$ ,  $2 \leq y \leq 25$ ,  $0 < z \leq 12$ ,  $0 < v \leq 5$ ), and if necessary,

replacing a part or all of the above Fe with Co, is quickly cooled and solidified from the molten state and made to a fine structure. This liquid quick cooled alloy is made to the high density having  $\cong$  about 70% of the theoretical density by using HIP, etc. After that, warm working is executed to this alloy at 600-1000°C,  $10^{-4}$ -1/sec strain velocity and  $\cong$  30% working ratio to execute the plastic deformation. By this method, the anisotropic rare earth metal permanent magnet having high coercive force and high energy product is obtd. with comparatively small amt. of the rare earth metal element.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&amp;Japio

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-260018

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>C 21 D 8/12  
C 22 C 38/00  
H 01 F 1/053

識別記号

3 0 3 Z  
D

庁内整理番号

7047-4K  
7047-4K

⑭ 公開 平成3年(1991)11月20日

6781-5E H 01 F 1/04

H  
審査請求 未請求 請求項の数 5 (全4頁)

⑮ 発明の名称 異方性希土類永久磁石の製造方法

⑯ 特 願 平2-59754

⑰ 出 願 平2(1990)3月9日

⑱ 発 明 者 清 宮 照 夫 東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気化学株式会社内  
 ⑱ 発 明 者 幸 村 治 洋 東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気化学株式会社内  
 ⑱ 発 明 者 松 井 一 雄 東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気化学株式会社内  
 ⑲ 出 願 人 富士電気化学株式会社 東京都港区新橋5丁目36番11号  
 ⑳ 代 理 人 弁理士 茂 見 穰

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

異方性希土類永久磁石の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1.  $R_x Fe_{100-x-y-z} B_y Ti_z M_w$  (但し、Rはイットリウムを含む希土類元素の少なくとも1種、MはMg, Al, Ga, Sb, Te, Ge, Inの少なくとも1種)なる一般式で表され、 $6 \leq x \leq 16$ ,  $2 \leq y \leq 25$ ,  $0 < z \leq 12$ ,  $0 < w \leq 5$ からなる液体急冷合金を、高密度化した後、塑性変形により異方化することを特徴とする異方性希土類永久磁石の製造方法。

2.  $Fe$ の一部を $Co$ で置換し、 $R_x (Fe_{100-x-w} Co_w)_{100-x-y-z} B_y Ti_z M_w$ なる一般式で表され、 $0 < w < 1$ である請求項1記載の製造方法。

3.  $Fe$ の全部を $Co$ で置換し、 $R_x Co_{100-x} B_y Ti_z M_w$ なる一般式で表される請求項1記載の製造方法。

4. 高密度化を $400 \sim 1000^\circ C$ で加圧することにより行い、理論密度の70%以上にす  
る請求項1、2又は3記載の製造方法。

5. 塑性加工による異方化を $600 \sim 1000^\circ C$ で、歪速度 $10^{-4} \sim 1/sec$ 、加工率30%以上で温間塑性加工することにより行う請求項1、2又は3記載の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## [産業上の利用分野]

本発明は希土類-鉄(コバルト)-ホウ素系( $R-Fe(Co)-B$ 系)の永久磁石合金に関する。更に詳しく述べると、Tiの他にAl等をも含む $R-Fe(Co)-B$ 系組成の急冷凝固合金を高密度化し、塑性変形して異方化する希土類永久磁石の製造方法に関するものである。

## [従来の技術]

$R-Fe(Co)-B$ 系永久磁石の製法として、熔融状態から急冷固化することにより微細構造にする急冷法がある。急冷法は、溶解-高

速急冷—粗粉碎—冷間プレス（温間プレス）—磁石という工程で行われ、焼結法や鑄造法など他の方法に比べて工程が簡素化される利点がある。

この系の急冷磁石合金については、磁石特性を改善するため様々な研究が進められており、例えばTiを含有させ熱処理すると希土類含有量の少ない組成でも高保磁力が生じることが分かっている。また特開昭63-190138にはTiを適量添加すると保磁力の温度特性を向上させることが記載されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

急冷法により得られる永久磁石も、基本的には $R_2Fe_{14}B$ 化合物を主相とする、 $0.01 \sim 1 \mu m$ 程度の $R_2Fe_{14}B$ 微細粒子を非晶質相を取り囲んだ極めて微細な組織により、磁壁のピン止めが保磁力を決定するピンニング型磁石になっている。

保磁力発生機構が焼結磁石や鑄造磁石と異なるにもかかわらず、実用化されている急冷磁石

用する。ここでRはイットリウムを包含する希土類元素の少なくとも1種、MはMg, Al, Ga, Sb, Te, Ge, Inの少なくとも1種である。上記組成の液体急冷合金を高密度化した後、塑性変形により異方化する。このように本発明の特徴は、Al, Ga等を適量添加した組成の材料を液体急冷する点、及び液体急冷した合金について高密度化した後、塑性変形により異方化する点である。

液体急冷法には種々の方法があり、その特徴を利用した任意の手法を採用しうる。ガン法、ピストン・アンビル法、トーションカタバルト法は冷却速度を大きくできる。遠心法、単ロール法、双ロール法は薄帯を連続的に大量に作製でき、工業生産に適している。これらは電気炉あるいは高周波炉により合金を溶解し、その熔融合金をガス圧によりルツボ先端のノズルから噴出させ、回転する冷却用回転体の表面上で接触凝固させるものである。量産性の面から、本発明の場合には単ロール法、即ち1個の回転す

の希土類元素Rは13%であり主相のそれよりも若干多くなっている。Rが12%未満になると保磁力は急激に劣化する。特開昭59-64739には、Rが10%になると保磁力が6kOe以下になることが示されている。（なお本明細書で「%」は全て「原子%」を意味している。）

$R-Fe(Co)-B$ 系永久磁石では、前述のようにTiの添加によって保磁力は向上するが、Ti含有量の増大に伴い残留磁束密度が低下し角型性も低下していく欠点がある。

本発明の目的は、希土類元素の含有量が少ない（12%未満）組成領域であっても、高保磁力、高エネルギー積を示す永久磁石を製造する方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、 $R_x(FeyCov)_{100-x-y-v}B_wTi_zM_v$ なる一般式で表され、 $6 \leq x \leq 16$ ,  $0 \leq w \leq 1$ ,  $2 \leq y \leq 25$ ,  $0 < z \leq 12$ ,  $0 < v \leq 5$ からなる液体急冷合金を使

るロールの周面上に溶融合金を噴出する方法が最も適当である。その他、スプレー法、キャピテーション法、回転液中噴出法による粉末作製、水流中紡糸法、回転液中紡糸法、ガラス被覆紡糸法による細線作製なども適用可能である。

このようにして得た液体急冷合金を400～1000℃、より好ましくは600～850℃でHIP（熱間静水圧プレス）またはホットプレスにより理論密度の70%以上、より好ましくは90%以上に高密度化する。高密度化の際の急冷合金は、成形体、薄帯、容器に詰めた粉体など、いかなる形態でもよい。

その後、600～1000℃、至速度10<sup>-4</sup>～1/sec、加工率30%以上、より好ましくは50%以上で温間塑性加工を施す。これにより加工方向に磁化容易軸が整列した異方性永久磁石が得られる。温間塑性加工法は、ホットプレス法、圧延法など任意の方法を用いてよい。なお至速度と加工率は、高密度化後の試料厚さを $h_0$ 、塑性変形後の試料厚さを $h_1$ 、塑性変形

に要した時間を $t$ としたとき、それぞれ次のように表すものとする。

$$(\text{歪速度}) = \left( \frac{h_0 - h_1}{h_0} \right) / t \quad (\text{sec}^{-1})$$

$$(\text{加工率}) = \left( \frac{h_0 - h_1}{h_0} \right) \times 100 \quad (\%)$$

本発明における各成分の限定理由は次の通りである。なお以下に示す磁気特性の数値は、いずれも等方性粉末での値である。Rの量 $x$ は6%未満では保磁力 $iH_c$ が5kOe未満になり、16%を超えると最大エネルギー積 $(BH)_{\max}$ が5MGOeになり、いずれも実用上好ましくない。Bの量 $y$ は2%未満では $iH_c$ が5kOe未満と小さく、25%を超えると $(BH)_{\max}$ が低下する。Tiの量 $z$ は、 $iH_c$ 増加のために0.1%以上であることが好ましく、1%以上で効果は顕著となる。しかし $z$ の値が12%を超えると $(BH)_{\max}$ 、 $iH_c$ 共に低下する。MとしてMg, Al, Ga, Sb, Te, Ge, Inの少なくとも1種を添加するのは、これら

ない。歪速度は1/secを超えると一様な塑性変形が妨げられ、 $10^{-2}$ /secより遅い場合には粒成長による $iH_c$ の低下が避けられない。加工率は大きい程、異方化の割合が大きくなるが、8kG以上の残留磁束密度 $B_r$ を得るためには少なくとも30%以上の加工率が必要となる。また加工率が50%以上であると10kG以上の $B_r$ が得られ、より好ましい。

#### 〔作用〕

溶融合金を急冷凝固すると、合金組成や急冷条件により異なるが、急冷後の組織は一般に非晶質あるいは微結晶又はその混合組織となる。これを高密度化処理することにより、その微結晶又は非晶質と微結晶からなる組織およびサイズを更にコントロールでき、0.01~1 $\mu$ m程度の微細粒子を非晶質相が取り囲んだ永久磁石にとって非常に好ましい組織が得られる。

急冷法で得られるR-Fe-(Co)-B系材料について種々の添加元素の影響を検討すると、特にTiを添加した場合、R含有量が少ない組

全ての元素が結晶粒成長を抑制し、保磁力の減少を抑制するからである。Mの量 $v$ は、塑性変形可能温度を低下させるためにも、0.1%以上であることが好ましく、5%を超えると $(BH)_{\max}$ 、 $iH_c$ 共に低下する。

またFeをCoで置換することでキュリー温度が改良され温度特性が向上する。その置換量 $w$ はその全域にわたって高保磁力が得られる。 $w=1$ 、即ちFeを全てCoで置換しても8kOe以上の保磁力を有する磁石が得られる。

好ましい処理条件における数値は次のような理由による。高密度化の温度が400℃未満では理論密度の70%に満たず、1000℃を超えると結晶粒成長による $iH_c$ の低下が避けられない。特に600~850℃の温度範囲にすると、理論密度の90%以上となり、より好ましい。塑性変形は600~1000℃で行う。600℃未満では本明細書に示した組成範囲では塑性変形が不可能であり、1000℃を超えると結晶粒成長による $iH_c$ の低下が避けられ

成(12%未満)でも高保磁力を示し、実用に適した高性能磁石を製作できる。またR含有量が12%以上の場合でもTiの添加により保磁力が改善される。

しかしTiの添加は、保磁力の向上に寄与するものの、ヒステリシスループの角型性が悪いため最大エネルギー積 $(BH)_{\max}$ が低い。これを温間塑性加工して異方化することより解決する。しかし、あまり高い温度で塑性加工すると保磁力が低下してしまう。低希土類量のR-Fe-B-Tiの4元系急冷磁石は約1000℃以上でないとは塑性変形は困難であるので、主相の粗大化によって保磁力も激減する。この系に対してMg, Al, Ga, Sb, Te, Ge, Inを適量添加すると、塑性変形が可能となる温度が低下し、結晶粒成長が抑えられる。そのため保磁力の減少が抑制される。特にAl, Gaはその効果が顕著である。

#### 〔実施例〕

第1表に示す組成を有する合金をアーク溶解

第 1 表

No	組 成	成形温度	Br	i Hc	(BH) <sub>max</sub>
		℃	kG	kOe	MGOe
1	Nd <sub>10</sub> Fe <sub>90</sub> at. B <sub>12</sub> Ti <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub>	700	12.0	11.2	32.1
2	Nd <sub>10</sub> Fe <sub>90</sub> at. B <sub>12</sub> Ti <sub>2</sub> Al <sub>2</sub>	700	12.4	14.0	34.8
3	Nd <sub>10</sub> Fe <sub>90</sub> at. B <sub>12</sub> Ti <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub>	700	12.6	14.9	35.0
4	Nd <sub>10</sub> Fe <sub>90</sub> at. B <sub>12</sub> Ti <sub>2</sub> In <sub>2</sub>	700	12.3	12.8	34.8
5	Nd <sub>10</sub> Fe <sub>90</sub> at. B <sub>12</sub> Ti <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub>	700	11.8	10.9	31.2
6	Nd <sub>10</sub> Fe <sub>90</sub> at. B <sub>12</sub> Ti <sub>2</sub> Te <sub>2</sub>	700	12.4	13.3	33.6
7	Nd <sub>10</sub> Fe <sub>90</sub> at. Co <sub>10</sub> B <sub>12</sub> Ti <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	700	13.0	13.1	35.7
*8	Nd <sub>10</sub> Fe <sub>90</sub> at. B <sub>12</sub> Ti <sub>2</sub>	700	変形せず	—	—
		800	変形せず	—	—
		1000	12.8	1.6	8.1
*9	Nd <sub>10</sub> Fe <sub>90</sub> at. Co <sub>10</sub> B <sub>12</sub> Ti <sub>2</sub>	700	変形せず	—	—
		800	変形せず	—	—
		1000	12.9	1.2	5.9

(\*印は比較例)

## 〔発明の効果〕

本発明は R-Fe(Co)-B 系組成に Ti を添加した組成だから、希土類元素 R の含有量が少ない(12%未満の)領域でも、希土類元

により作製した。この合金を、液体急冷法を用い、20 m/sec で回転するロール表面に石英ノズルを通してアルゴンガス圧をかけて射出して高速冷却し、非晶質あるいは微結晶質からなる薄帯を得た。

この薄帯を 60 メッシュ以下に粉碎しホットプレスを用いて温度 700℃、圧力 2 ton/cm<sup>2</sup> で成形した。この成形体を側面フリーの状態再びホットプレスにより加圧し温間塑性変形させた。このとき歪速度は 10<sup>-2</sup>/sec、温度は 700℃であった(また変形しない時は、変形するまで行った)。塑性加工後の磁石特性を組成と共に第 1 表に示す。

第 1 表から R-Fe(Co)-B-Ti-M 系に対して、Mg, Al, Ga, Sb, Te, Ge, In の添加が低温での塑性変形を可能にし、更に主相の粗大化を防ぎ i Hc の減少を抑制することが分かる。

(以下余白)

素の多い場合と遜色ない高い保磁力 i Hc が得られ、低コスト化を図ることができる。特に本発明では高密度化した後、塑性変形により異方化しているため、最大エネルギー積 (BH)<sub>max</sub> が向上する。材料組成に M (Al, Ga 等) が含まれているため、比較的低温で温間塑性加工ができ、主相の粗大化も生じず、保磁力の減少を防止できる。これらによって実用上すぐれた特性の異方性永久磁石が得られる。

特許出願人 富士電気化学株式会社

代理人 茂 見 蔵